

## Talajok vizsgálata infravörös spektroszkópiás módszerrel

HLAVAY JÓZSEF és VÍGH GYULA

*Veszprémi Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, Veszprém*

Korábbi közleményeinkben genetikailag különböző talajtípusok infravörös spektrumaik alapján történő jellemzésével [5] és néhány talajt alkotó komponens (kvarc, kalcit) közelítő mennyiségi meghatározásával [4] foglalkoztunk. A mennyiségi meghatározás alapját képező analitikai görbét (koncentráció v.s. abszorbanancia) különböző, más módon meghatározott összetételű, kezeletlen talajokról felvett infravörös spektrumok segítségével készítettük el. A talajok mellett agyagásványok és egyéb ásványok (kvarc, földpát, zeolitok) mennyiségi meghatározásával is foglalkoztunk és megállapítottuk, hogy a kémiaileg azonos, de szemcseméretben és kristályos állapotban különböző minták eltérő infravörös spektrumokat adnak [2, 3, 6]. Ezek a kísérleti eredmények arra mutatnak, hogy a mennyiségi meghatározás pontossága nagymértékben függ a minta előkészítésétől. Ezért, hogy az egyes polidiszperz minták viselkedését minél alaposabban megismerhessük, fizikai módszerekkel való elválasztást, többek között ülepítést alkalmaztunk. Így a különböző szemcseméretű frakciókat szétválaszthatjuk és a már közel azonos szemcséket tartalmazó mintákról készített infravörös felvételek lényegesen megbízhatóbb információt nyújtanak számunkra.

Másrészről azt is figyelembe kell venni, hogy pl. egy kezeletlen talaj infravörös spektrumából kevés információt nyerhetünk, mert a polidiszperz szemcseeloszlás miatt sáv- és abszorbananciaszegény spektrumot kapunk. Így sokszor előfordul, hogy a kis mennyiségben jelenlevő komponensek (legtöbbször karbonátok és szerves anyag) mennyisége nem értékelhető a kezeletlen minták spektrumai segítségével.

A különböző minták szemcseméret szerinti egységesítése mellett szól az a tény is, hogy azonos típusú talajok különböző fizikai és kristálytani állapotban találhatók a természetben, pl. mállott formában, így természetesen nagy a szemcseméret és kristályos állapot különbözősége az azonos kémiai összetételű talajok között, ami a mennyiségi meghatározást bizonytalanná teszi. Ezért ha az analitikai egyenes elkészítéséhez kiválasztott talajokat nem kezeljük, a jellemző abszorpciós sávokat értékelve nem a tényleges kémiai összetételt határozzuk meg.

Munkánk során az volt a célunk, hogy az említett nehézségeket kiküszöböljük és az ülepítéssel frakciókra bontott mintákról készített infravörös spektrumokból a legtöbb információt nyerjük. Néhány frakcióról pásztázó elektronmikroszkópos képet is készítettünk és a jellegzetes szemcsealakok elemi összetételét EDAX módszerrel megbecsültük.

### Kísérleti rész

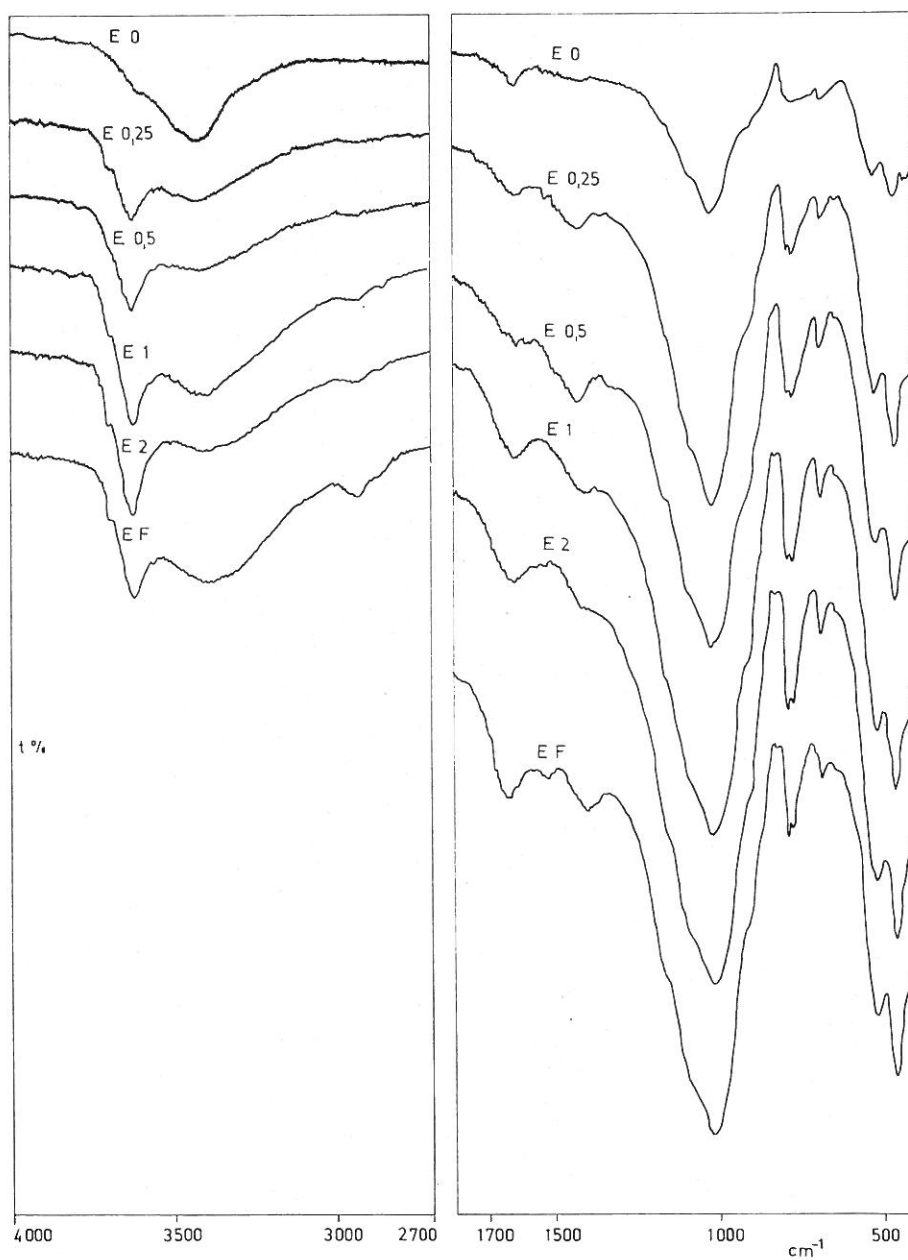
Az infravörös spektrumokat SPECORD IR 75 (Carl Zeiss Jena, NDK) infravörös spektrofotométerrel készítettük. A pasztillák elkészítéséhez hígítósos bemérést alkalmaztunk, hogy a közvetlen bemérés véletlen hibáját minimálisra csökkentsük. Minden egyes mintánál 2 mg talajból és 800 mg spektráltiszta kálium-bromidból sajtoltunk pasztillát.

A pásztázó (scanning) elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséhez a mintát először szénrel gőzöltük, majd a szénréteggel bevont szuszpenzióra vékony arany réteget gőzöltünk fel. A képeket JSM-U3 (Jeol, Japán) elektronmikroszkóppal készítettük. A jellemző szemcse alakok elemi összetételét a mikroszkóphoz csatolt energia diszperzív röntgen mikroanalizátorral (EDAX: *Energy Dispersive Analysis of X-rays*) határoztuk meg.

Ülepítésnél 2 g mintát mérőhengerbe 100 ml alkohol-víz elegyében szuszpendáltattunk, 5 percig kézzel erőteljesen ráztuk, majd 15 percig ülepedni hagytuk. Ezután a felülúszót leszívtuk, átöntöttük egy másik ülepítő edénybe és 30 percen át ülepedni hagytuk, majd ismét leszívtuk és átöntve egy következő ülepítő edénybe 1 órán át ülepítettük. A 2 óra után le nem ülepedett részt összegyűjtöttük és felülúszónak neveztük. Valamennyi esetben háromszor készítettünk szuszpenziót és végeztük el a frakcionált dekantálást. Az infravörös spektrumok elkészítéséhez az adott ülepítő edény alján az egyes ülepítési idők után összegyűjtött anyagot használtuk fel. Így a minták jelölésére a talaj megjelölése mellett az üledési időket tüntettük fel órában.

### Az eredmények értékelése

Először a közép és délkelet-európai barna erdőtalajok főtípusú podzolos barna erdőtalaj (Zánka, B szelvény), majd a csernozjom főtípusú réti csernozjom talaj (Lepsény, A szelvény) infravörös vizsgálatáról számolunk be. A vizsgált talajok jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az 1. ábrán egy erdőtalaj kezeletlen mintájának és ülepített frakcióinak infravörös spektrumai láthatók. A kezeletlen minta infravörös spektrumából csak a kvarcra és agyagásványokra jellemző Si—O asszimmetrikus vegyértékrezgési sávok ismerhetők fel. Sávzegény spektrumot kaptunk, a felületen adszorpcióval kötött víz O—H vegyértékrezgése kivételével a jellemző elnyelési sávok abszorbanciája a fajlagos moláris extinkciós koefficiensből számított értéknél jóval kisebbnek adódott a minta nagy szemcsemérete miatt. Csak a 15 perces ülepítés után vett minta spektrumában ismerhetjük fel az agyagásványokra jellemző 3690 és 3620  $\text{cm}^{-1}$ -es sávokat (O—H vegyértékrezgések), valamint a kvarcra jellemző 800 és 780  $\text{cm}^{-1}$ -es abszorpciós csúcsokat (Si—O szimmetrikus vegyértékrezgés) és az 516 és 470  $\text{cm}^{-1}$ -es abszorpciós sávokat (Si—O asszimmetrikus deformációs rezgés). Az egyes komponensekre jellemző elnyelési sávok abszorbanciája jelentősen nő az üledési idő növelésével és a 0,5 órás üledés után vett minta infravörös spektrumában 1430  $\text{cm}^{-1}$  körül a kalcit és dolomit elnyelési sávjai is felismerhetők. Ha csak az agyagásványokra jellemző tartományt vizsgáljuk és a 3620  $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő sáv intenzitását az üledési idő függvényében ábrázoljuk, egy maximumon átmenő görbéhez jutunk (2. ábra). Az abszorpciós sáv intenzitásának növekedése a szemcseméret csökkenésével magyarázható, mert a tapasztalatok szerint minél kisebb a minta szemcsemérete, annál intenzívebb elnyelési sávokat találunk az infravörös spektrumban.



1. ábra

A barna erdőtalaj infravörös spektruma. A spektrumon feltüntetett számértékek az ülepítési időtartamot jelzik órában. EO = eredeti kezeletlen talaj; EF = felülúszó frakció

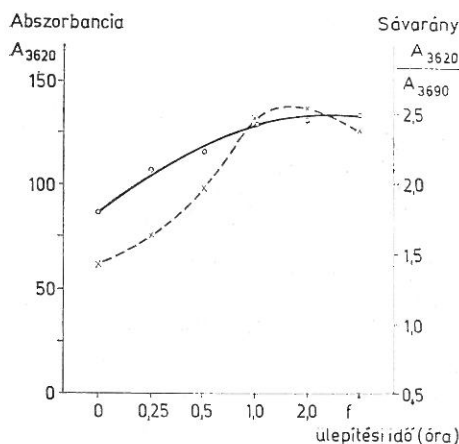
1. táblázat

## A vizsgált talajok jellemzői

(1) Főtípus és típus	(2) Szarmazási hely	pH (H <sub>2</sub> O)	(3) Humusz- tartalom, %
I. Közép és délkelet-európai barna erdőtalaj a) Podzolos barna erdőtalaj	Zánka B-szelvény	5,8—5,9	1,1—1,2
II. Csernozjom b) Réti csernozjom	Lepsény A-szelvény	7,3—7,4	3,5—3,6

A két óra után sem ülepedett frakció spektrumában kisebb a sáv intenzitása, ami a frakcióban lévő agyagásvány kevésbé rendezett kristályos állapota és a kolloid szemcseméret tartományban lejátszódó ortokinetikus koagulálás miatt következett be.

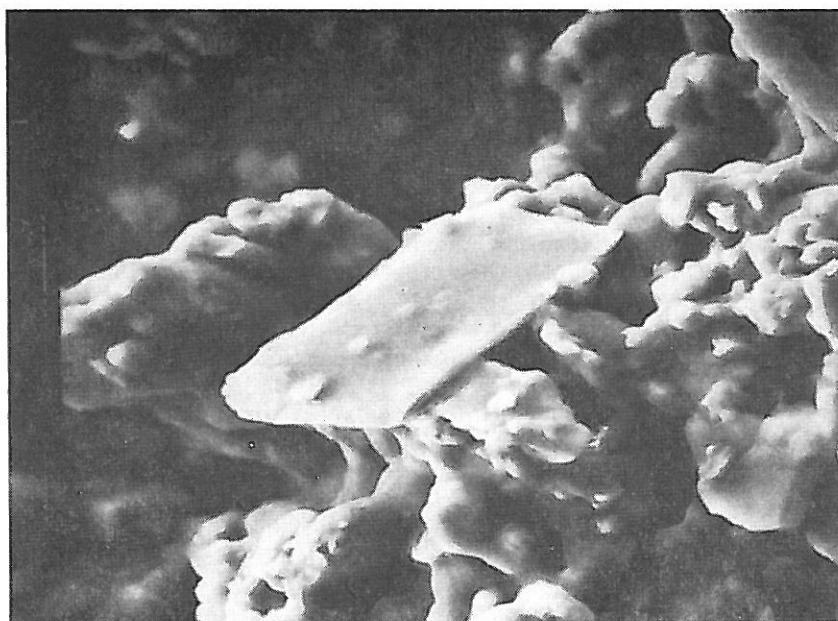
A koagulálás során a diszperziós közegben eredetileg szabadon mozgó primer részecskék nagyobb halmazokká, aggregátumokká egyesülnek, melyeknek Brown mozgása kisebb, ami további aggregálódáshoz vagy gyorsan ülepedő durva pelyhek képződéséhez vezet. Az ortokinetikus koagulálás lényege az, hogy a nagyobb méretű, nagyobb sebességgel ülepedő részecskék utólerik a kisebb méretű szemcséket és velük koagulálódnak. Így az infravörös spektrum nem a kis méretű primer szemcsékből, hanem az összetapadt aggregátumokból álló anyagra jellemző. Ez az infravörös sugárzással szemben úgy viselkedik, mintha nagyobb szemcsékből állna. Ez az oka annak, hogy kisebb abszorpciós sávintenzitást mértünk a felülúszó frakció infravörös spektrumában, mint pl. az egy vagy két óráig ülepített frakció spektrumaiban.



2. ábra

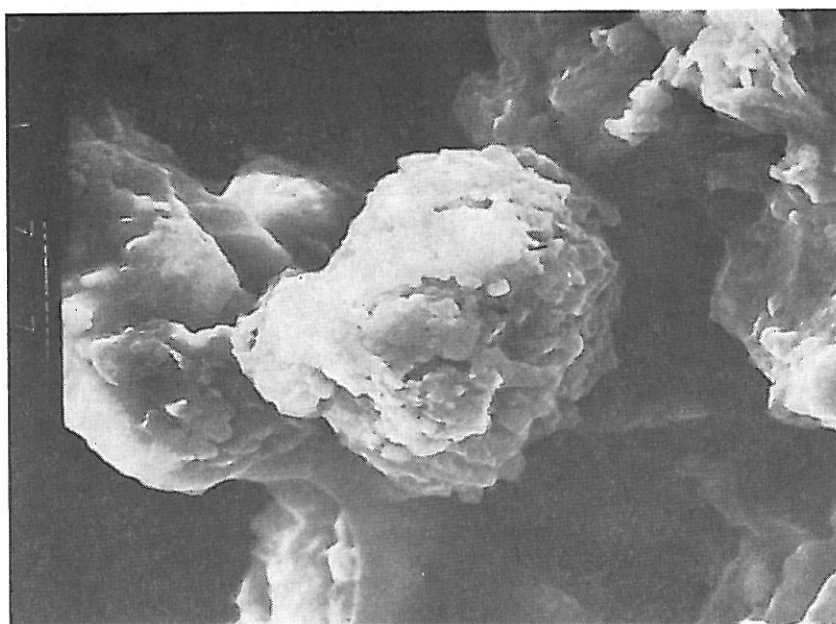
Az O—H vegyértékrezgésre jellemző sáv abszorpciójának (3620 cm<sup>-1</sup>-nél) (x—x) és a 3620/3690 cm<sup>-1</sup>-es sávarányának változása az ülepítési idővel (o—o), f = felülúszó

Irodalmi utalásokban gyakran használják a 3620 és 3690 cm<sup>-1</sup>-nél levő sávok intenzitásarányát az agyagásványok kristályos állapotának jellemzésére. Röntgendiffrakciós, elektronmikroszkópos és termikus mérésekkel bizonyították, hogy a rendezetlen kaolinok infravörös spektrumában ez a sávarány nagyobb, mint a jól kristályosodott ásványoknál [1, 7, 8]. Ezeket a számításokat az erdőtalaj különböző ülepedési frakcióiról készített spektrumokból is elvégeztük és a kapott sávarányt az ülepítési idő függvényében ábráztuk (2. ábra). Látható, hogy ez az érték az ülepedési idő növekedésével nő, de az egyórás ülepedési frakció után lényegesen nem változik. Mivel egy jellemző elnyelési sáv abszorbanciájának változásából külön-külön sem a szemcseméret, sem a kristályos állapot



3. ábra

0,25 órán át ülepített erdőtalaj scanning elektronmikroszkópos képe. Nagyítás 600 $\times$



4. ábra

2 órán át ülepített erdőtalaj scanning elektronmikroszkópos képe. Nagyítás 2000 $\times$

megváltozására nem tudunk következtetni, feltételezhetjük, hogy a nagyobb sávintenzitást a hosszabb ideig ülepitett frakcióban levő kisebb szemcseméretű talaj adja.

Az infravörös spektrumokból levont következtetéseinket scanning elektronmikroszkópos felvételek segítségével igazoltuk. A 3. ábrán a 0,25 óráig ülepitett frakció képe látható. EDAX-szal készített fémanalízis szerint a középén levő ép kristály alumíniumot, szilíciumot, káliumot és vasat tartalmaz, ami agyagásvány jelenlétére utal. A 4. ábrán (2-órás frakció) sok apró kristályból álló agglomerátumot láthatunk, a képen szabályos kristályforma nem ismerhető fel, csökkent a szemcseméret is, érthető tehát az infravörös spektrumából mért sávarány növekedése.

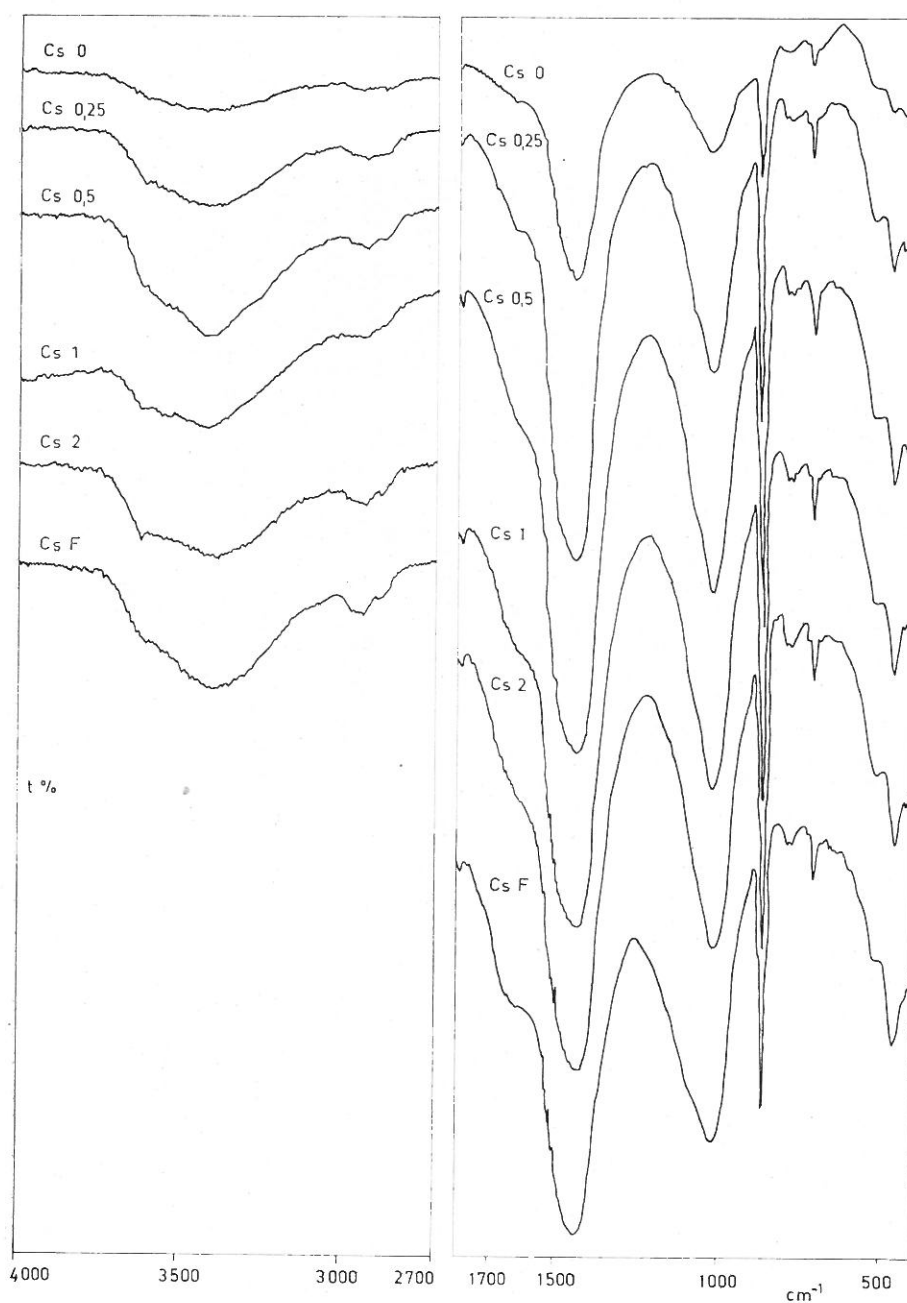
További értékes megfigyelést tehetünk az 1. ábrán feltüntetett infravörös spektrumok alapos vizsgálatával. Először az egy órás ülepitési frakció infravörös spektrumában találhatunk 2900–2800  $\text{cm}^{-1}$  között kezdetben vállként jelentkező, de a felülúszó frakció infravörös spektrumában már határozottan felismerhető két sávot, melyek a talajban levő humusz anyagok metil és metilén csoportjától erednek. Ismeretes, hogy az erdőtalajok tartalmaznak kisebb mennyiségű szerves anyagot is, de erről a kezeletlen talajminta spektrumából nem, csupán egy bizonyos idejű ülepités után vett frakció infravörös spektrumából szereztünk tudomást. A megbízhatóbb mennyiségi elemzés mellett az ülepités mintaelőkészítés előnye tehát az is, hogy a kis mennyiségben jelenlevő alkotók felismerését lehetővé teszi.

A csernozjom talajok fő jellemzője a nagy karbonáttartalom, amely főleg kalcit és másodsorban dolomit formában van jelen. Ez látható a különböző frakciók infravörös spektrumaiból is az 1430  $\text{cm}^{-1}$ -es és 700  $\text{cm}^{-1}$ -es sávok alapján (5. ábra). Az 1430  $\text{cm}^{-1}$  körül megjelenő karbonát vegyértékrezgési sáv még az 1150–950  $\text{cm}^{-1}$  közötti Si–O asszimmetrikus vegyértékrezgési sávnál is intenzívebb, minden egyes minta esetén jelezvén, hogy az ásványi komponensek kisebb mennyiségben vannak jelen. A kvarcra jellemző 800–780  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcspár közel azonos nagyságban látható valamennyi minta infravörös spektrumában és intenzitásuk 20%-nál kevesebb kvarcra utal.

Az agyagásványokra jellemző hullámszám vizsgálatánál azt állapíthatjuk meg, hogy csak a rétegek közötti O–H-ra jellemző elnyelési sáv (3620  $\text{cm}^{-1}$ -nél) különül el a felületen adszorptíve kötött víz széles abszorbanáciájától. Az egyébként is gyengébb 3690  $\text{cm}^{-1}$ -es csúcs hiánya a jelenlevő agyagásványok nagyfokú rendezetlenségére utal.

A humuszban levő metil és metilén csoportoktól származó vegyértékrezgési csúcsok, bár a kezeletlen minta spektrumában egyáltalán nem ismerhetők fel, a fél órás ülepités után vett minta infravörös spektrumában jól elkülönülnek, míg a felülúszó frakció spektrumában közepes intenzitású sávot adnak. Így a talaj csekély mennyiségű humusztartalma is nyomonkövethető infravörös spektroszkópiás módszerrel.

A csernozjom mintáról készített scanning elektronmikroszkópos képeken is a karbonátos ásványok dominálnak. A 6. ábrán az 1 órás ülepités után vett minta elektronmikroszkópos képe látható. A középpontban három teljesen ép, 10–12  $\mu\text{m}$  hosszúságú kalcitkristály van, melynek felületén nagyon apró, egyedi és összetapadt szemcsék helyezkednek el. A frakcióra egyébként a rozszul kristályosodott ásványok a jellemzők.

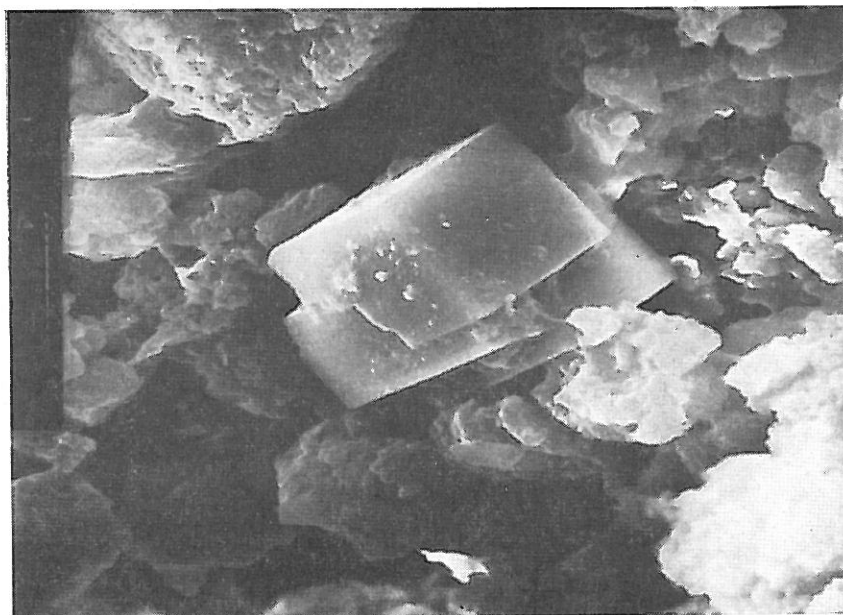


5. ábra

Csernozjom talaj infravörös spektruma. A spektrumon feltüntetett számértékek az ülepítési időtartamot jelzik órában. CsO = eredeti kezeletlen talaj; CsF = felülúszó frakció



A csernozjom talajmintából a karbonát tartalom közelítő mennyisége meghatározható infravörös spektroszkópiás módszerrel. Azonban, ahogy az az 5. ábrán feltüntetett infravörös spektrumokból kitűnik, azonos bemérés esetén is nagyon nagy az eltérés az  $1430\text{ cm}^{-1}$ -es abszorpciós sáv intenzitásában, amit egyrészt az okoz, hogy a különböző frakciókban eltérő a karbonáttartalom,



6. ábra

1 órán át ülepitett csernozjom talaj elektronmikroszkópos képe. Nagyítás  $2500\times$

másrészt a szemcseméret és kristályos állapot is különböző. (Ezt az utóbbi két tényezőt semmilyen analitikai módszerrel nem tudtuk szétválasztani, hatásukat csak együtt vehetjük figyelembe.)

Ezért az analitikai egyenes elkészítésénél az azonos ideig ülepitett frakciók ásványi összetételét kell más, klasszikus kémiai vagy műszeres analitikai módszerrel meghatározni és ezután a mintáról készített infravörös spektrum kiválasztott elnyelési sávjának intenzitását ábrázoljuk a vizsgált komponens koncentrációjának függvényében. Így a szemcseméret és kristályos állapot különbözősége okozta abszorbancia eltérést minimálisra csökkentjük.

### Összefoglalás

Talajok ásványi komponenseinek infravörös spektroszkópiás módszerekkel történő meghatározásához ülepitéses módszert alkalmaztunk, hogy a vizsgálandó mintákat közel azonos szemcseméret eloszlására hozzuk. Így a jellemző elnyelési sávok abszorbanciája a tényleges ásványi összetételt reprezentálja, vagyis a mennyiségi meghatározás megbízhatósága növelhető. Az ülepités során nyert frakciók infravörös spektrumaiból a kis mennyiségben jelenlevő alkotókra (pl. humusztartalom) is felvilágosítást kaphatunk.



# Irodalom

- [1] CHUKROV, F. V. & HUYAGIN, B. B.: Hallosite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem* 1. Israel **1**. 11–25. 1966.
- [2] HLAVAY, J. & INCZÉDY, J.: Szilárd kristályos anyagokban őrlés hatására bekövetkező változások tanulmányozása műszeres analitikai módszerekkel. *Kémiai Közlemények*. **50**. 447–456. 1978.
- [3] HLAVAY, J. & INCZÉDY, J.: Sources of the error of quantitative determination of the solid crystalline minerals by infrared spectroscopy. *Acta Chimia Acad. Sci. Hung.* **102**. 11–18. 1979.
- [4] HLAVAY, J., ELEK, S. & INCZÉDY, J.: Infrared spectrophotometry applied in the determination of the mineral constituents of soils. *HSI*. **38**. 69–74. 1976.
- [5] HLAVAY, J., INCZÉDY, J. & STEFANOVITS, P.: Genetikailag különböző talajtípusok jellemzése infravörös spektrofotometriás módszer segítségével. *Agrokémia és Talajtan*. **24**. 395–404. 1975.
- [6] HLAVAY, J. et. al.: Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigations on clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, **25**. 451–456. 1977. II. Investigations on quartz and feldspar. *Clays and Clay Minerals*. **26**. 139–143. 1978.
- [7] KEYSER, W. L., WOLLAST, R. D. & LAET, L.: Study of OH groups in kaolin minerals. *Proc. Int. Clay Conf. Stockholm*. **2**. Pergamon Press. Oxford, 1965.
- [8] PARKER, T. W.: A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*. **8**. 135–141. 1969.

Érkezett: 1980. szeptember 29.

## Investigations on Soils by Infrared Spectroscopic Method

J. HLAVAY and GY. VIGH

Institute for Analytical Chemistry University of Chemical Engineering Veszprém (Hungary)

### Summary

Sedimentation method was used to separate the different particle size fractions of two soils for preparation of the samples and recording the infrared spectra. Thus, the particle size of the compounds was near the same and that is required for quantitative analysis. Changes in the crystallinity and the particle size taken place due to either the grinding or the weathering can only be investigated together. In the samples settled even the minute amounts of organic compounds can be interpreted based on the C—H stretching vibrations at  $2930\text{ cm}^{-1}$ .

*Fig. 1.* Infrared spectra of untreated and settled podzolic brown forest soil. Transmittance (%) v.s. wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ).

*Fig. 2.* Changes in the absorbance at  $3620\text{ cm}^{-1}$  and absorbance ratio at  $3620\text{ cm}^{-1}$  and  $3690\text{ cm}^{-1}$  as a function of sedimentation time (hour): Absorbance v.s. sedimentation time.

*Fig. 3.* SEM photograph of forest soil. Sedimentation time: 0.25 hour.

*Fig. 4.* SEM photograph of forest soil. Sedimentation time: 2 hours.

*Fig. 5.* Infrared spectra of untreated and settled chernozem soil.

*Fig. 6.* SEM photograph of chernozem soil. Sedimentation time: 1 hour.

## Untersuchung von Böden mit Infrarot-Spektroskopie

J. HLAVAY and GY. VIGH

Institut für Analytische Chemie, Universität für Chemische Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn)

### Zusammenfassung

Zur Vorbereitung von zwei Bodenproben wurde die Sedimentationsmethode verwendet um die verschiedenen Körnungsfractionen zu trennen und die Infrarot-Spektren der Fractionen aufzunehmen. Die Korngrösse der Verbindungen war fast gleich und das

war auch für die quantitative Analyse erforderlich. Änderungen in der Kristallstruktur und in der Korngrösse, die entweder infolge der Vorbereitung (Mahlen der Bodenproben), oder infolge der Verwitterung aufgetreten sind, können nur zusammen untersucht werden. In den sedimentierten Bodenproben können sogar die kleinsten Mengen der organischen Verbindungen nachgewiesen werden aufgrund der Vibration der C—H-Bindungen bei  $2930\text{ cm}^{-1}$ .

*Tab. 1.* Charakteristika der untersuchten Böden. (1) Haupttyp und Typ: I. Mittel- und Südosteuropäische braune Waldböden; a) Podzolierte braune Waldböden; II. Tschernozem; b) Wiesentschernozem. (2) Herkunftsort. (3) Humusgehalt, %.

*Abb. 1.* Infrarot-Spektrum des braunen Waldbodens. Die im Spektrum angeführten Zahlen geben die Dauer der Sedimentation in Stunden an. EO = ursprüngliche, unbehandelte Bodenprobe; EF = supernatante Fraktion.

*Abb. 2.* Änderungen in der Absorption bei  $3620\text{ cm}^{-1}$  und in der Verhältniszahl von  $3620\text{ cm}^{-1}/3690\text{ cm}^{-1}$  in Funktion der Sedimentationsdauer (Stunde).

*Abb. 3.* Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des braunen Waldbodens. Sedimentationsdauer: 0,25 Stunden. Vergrößerung:  $600\times$ .

*Abb. 4.* Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des braunen Waldbodens. Sedimentationsdauer: 2 Stunden. Vergrößerung:  $2000\times$ .

*Abb. 5.* Infrarot-Spektren der unbehandelten und der sedimentierten Tschernozembodenprobe. Die im Spektrum angeführten Zahlen geben die Sedimentationsdauer an (in Stunden). CsO = ursprüngliche, unbehandelte Bodenprobe. CsF = supernatante Fraktion.

*Abb. 6.* Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Tschernozembodens. Sedimentationsdauer: 1 Stunde. Vergrößerung:  $2500\times$ .

## Анализ почв методом инфракрасной спектроскопии

Я. ХЛАВАИ и Д. ВИГ

Веспремский Химический Университет, кафедра аналитической химии, Веспрем (Венгрия)

### Резюме

В целях изучения минеральных компонентов почвы методом инфракрасной спектроскопии использовали метод осаждения, с тем чтобы образцы стали одинаковыми по размеру частиц. В этом случае абсорбция характерных полос поглощения показывает действительный минеральный состав, т. е. увеличивается достоверность количественного определения. По инфракрасному спектру фракций, полученных осаждением, можно судить и о составных элементах, находящихся в небольших количествах (например, о содержании гумуса).

*Табл. 1.* Показатели для изученных почв (1) Главный тип и тип почвы. 1. Бурые лесные почвы Средней и Юго-Восточной Европы. а) Подзолистая бурая лесная почва. II. Черноземы. б) Чернозем. (2) Место залегания почвы. (3) Содержание гумуса.

*Рис. 1.* Инфракрасный спектр бурой лесной почвы. Цифры, видимые на спектре, показывают время осаждения в часах. EO = исходная необработанная почва. EF = фракция взвеси.

*Рис. 2.* Изменение абсорбции полосы, характерной для вибрации O—H (при  $3620\text{ cm}^{-1}$ ) и  $3620/3690\text{ cm}^{-1}$ -ом изменении направления полосы, в зависимости от времени осаждения.

*Рис. 3.* Бурая лесная почва после 0,25 часового осаждения под микроскопом скенинг. Увеличено в 600 раз.

*Рис. 4.* Бурая лесная почва после двухчасового осаждения под микроскопом скенинг. Увеличено в 2000 раз.

*Рис. 5.* Инфракрасный спектр чернозема. Видимые на спектре цифры показывают время осаждения в часах. CsO = исходная необработанная почва. CsF = фракция взвеси.

*Рис. 6.* Чернозем после одночасового осаждения под электронным микроскопом. Увеличено в 2500 раз.